Carbon-containing monolithic glasses prepared by a sol-gel process.

Patent Number:

B EP0107943, B1

Publication date:

1984-05-09

Inventor(s):

BANEY RONALD HOWARD; CHI FRANK KANG

Applicant(s):

DOW CORNING (US)

Requested Patent:

☑ JP59097550 <

Application

Number:

EP19830306113 19831010 US19820437786 19821029

Priority Number(s): IPC Classification:

C03C3/04; C03C3/22

EC Classification:

C03C1/00D, C03C10/00B

Equivalents:

DE3368403D, DE3381515D, I EP0170295, A3, B1, JP1661751C,

JP3027495B

Cited patent(s):

US3791808; US3927224

Abstract

What is disclosed is a method of preparing carbon-containing monolithic glassy ceramics from organosilses-quioxanes, metal oxides and metal alkoxides through pyrolysis of their gels. Also disclosed are certain gel compositions used in the method and the glassy ceramics.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭59—97550

©Int. Cl.³ C 03 C 1/02 3/04 識別記号

庁内整理番号 6674-4G 6674-4G 6674-4G 砂公開 昭和59年(1984)6月5日

発明の数 5 審査請求 未請求

(全 12 頁)

砂ゾル・ゲル法による炭素含有ガラスの製造法

②特 願 昭58-202464

14/00

②出 願 昭58(1983)10月28日

優先権主張 @1982年10月29日@米国(US)

3)437786

②発 明 者 ロナルド・ハワード・バニイ アメリカ合衆国ミシガン州ミツ ドランド・ランターン・レーン

5704

⑫発 明 者 フランク・カング・チ

アメリカ合衆国ミシガン州ミツ ドランド・チエスターフイール ド・コート200

①出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレー

ション

アメリカ合衆国ミシガン州ミツ ドランド(番地なし)

⑭代 理 人 弁理士 浅村皓 外2名

明 和 智

1. 発明の名称

ソル・ゲル法による炭素含有ガラスの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 単位式 RSiO_{3/2} [式中Rは (a) CH₂ = CH-; (b) CH₂ =

(B) 上記 (A) のオルガノシルセスキオキサンのソルと: (i) Si O2、(ii)
Al2O3、(iii) Zr O2、(iv) Ti O2、(v) Sn O2、(vi) Zr Si O4、(vii)
B2O3、(viii) La2O3及び(ix)
Sb2O5から本質的になる群から選択されたコロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物との混合物から得られたゲル、

(2) (I) (A) 単位式RSiO_{2/2} [式中Rは(a) CH2 = CH-: (b) CH2 = CHCH2 - : (c) C6H5 - : (d) 1~4 個の炭素原子数を有するアルキル扱: (e) 置換 - 価有機基:及び(f) 上記(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)の混合物:からなる群から選択される } を有するオルガノシルセスキオックゾル、

(B) 上記(A)のオルガノシル セスキオキサンのゾルと; (i) Si O 2 . (ii) A 1 2 O 3 . (iii) Zr O 2 . (iv) T i O 2 . (v) Sn O₂ 、(vi) Zr Si O₄ 、(vii) В 2 О 3 、 (viii) L a 2 О 3 及び (ix) Sり205から本質的になる群から選択されたコ ロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の 混合物;との混合物、

(C) 上記(A)のオルガノシル セスキオキサンのソルと: 一般式M(OR′)。 (式中、Mは水の存在下で加水分解し、重合する 金属アルコキシドの金属、R′は1~4個炭素原 子を有するアルキル基、x は金属イオンの原子価 に等しい値である)を有する金属アルコキシド又 は金属アルコキシドの混合物;との混合物、 から本質的になる群から選択されたゾルで固体基

(Ⅱ) ゾルがその固体基材上にある間に ゲル化し、

(目) ゲルを乾燥して揮発性物質を除去

特開昭59-97550(2)

し、

(IV) ゲルを熱処理して一層高沸点の揮 発性物質を除去し、

(V) 乾燥し、熱処理したゲルを、 500℃~1500℃の温度で不活性雰囲気又は 翼 笠 中 、 一 体 的 ガ ラ ス 状 セ ラ ミ ツ ク 被 覆 基 材 が 得 られる迄熱分解する、

ことからなる固体基材上に一体的ガラス状セラミ ツク被覆を形成する方法。

(3)(I)(A) 単位式 RSiO₃ [式中、 $R(t(a))CH_2 = CH - : (b)CH_2$ CHCH2-; (c) C6H5-; (d) 1~4 個の炭素原子を有するアルキル基; (e) 置換 — 価有機基:及び(f)上紀(a)、(b)、(c)、 (d)及び(e)の混合物;から本質的になる群 から選択される〕を有するオルガノシルセスキオ キサンのソルから得られたゲル、

(B) 上記(A)のオルガノシル セスキオキサンのゾルと; (i) S i O 2 、 (ii) Al 2 O 3 . (iii) Zr O 2 . (iv) Ti O 2 .

(v) Sn O₂, (vi) Zr Si O₄, (vii) В 2 О 3 、 (viii) L a 2 О 3 及び (ix) Sh205から木質的になる群から選択されたコ ロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の 混合物;との混合物から得られたゲル、

(C) 上記(A)のオルガノシル セスキオキサンのゾルと:一般式M(OR′), (式中、Mは水の存在下に加水分解、重合する金 属アルコキシドの金属、R′は1~4個の炭素原 子を有するアルキル基、x は金属イオンの原子価 に等しい価)を有する金属アルコキシド又は金属 アルコキシドの混合物;との混合物から得られた ゲル、

から本質的になる群から得られた安定なゲルで固 体の基材を被覆し、

(Ⅱ) ゲルを乾燥して揮発性物質を除去

(皿) ゲルを熱処理して一層高沸点の揮 発性物質を除去し、

(IV) 乾燥し、熱処理したゲルを500

℃~1500℃の温度で不活性雰囲気又は真空中 で一体的ガラス状セラミツク被覆基材が得られる **泡熱分解する。**

ことからなる固体基材上にガラス状セラミック被 覆を形成する方法。

(4) 式、RSi (OH) a (式中、Rは1~ 3 個の炭緊原子を有するアルキル基又はフェニル 基又はそれらの混合物からなる群から選択される) を有するシラノールの部分的縮合物の水・アルコ ール溶液中に、コロイド状金属酸化物又はコロイ ド状金属酸化物の混合物を分散させた分散物から なる材料の組成物で、然も25~60重量%の周 形物を含み、その固形物は1~70銀星%のコロ イド状酸化物又はその混合物と、30~99種間 %の前記部分的縮合物とからなり、該金属酸化物 が、(i) ZrO2、(ii) SnO2、(iii) Zr Si"O4、(jv) B2 O3 及び(v) La203から本質的になる群から選択されたも

のである組成物。

(5) (A) 単位式、RSi O3/(式中、Rは

特開昭59~ 97550(3)

(a) C H 2 = C H - : (b) C H 2 = C H C H 2 - : (c) C 6 H 5 : (d) 1 ~ 4 個 の 炭素 原子を 有 す る ア ル キ ル 基 : (e) 置換 - 価 有 機 型 : 及 び (f) 上記 (a) 、 (b) 、 (c) 、 (d) 及 び (e) の 混合物 : から 本 質 的 に なる 群 から 選択される } を有 する オルガノ シルセス キ オ キ サンのソルから 得られた 安定 な ゲルと 、

(B) (i) Si O 2、(ii) A I 2 O 3、(iii) Zr O 2、(iv) Ti O 2、(v) Sn O 2、(vi) Zr Si O 4、(vii) B 2 O 3、(viii) La 2 O 3 及び(ix) Sb 2 O 5 から本質的になる群から選択されたコロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物、

(C) 一般式M(OR"), (式中、Mは水の存在下で加水分解し、重合する金属アルコキシドの金成、R"は1~4個の炭素原子を有するアルキル基、yは金属イオンの原子価に等しい値)を有する金属アルコキシドの混合物、

砕し、2000℃迄の温度で溶融して混合することによりガラス物質へ配合する。この方法は面例なはかりでなく、 最終製品中に物理的弱さを残すような製品中の不均質部を生する異なつた層をもつ生成物をもたらす。

ホ、溶融法が非効率的であるため、非常に高い 温度がガラスをセラミツク化するのに用いられる ように、或る適用法しか利用できず、用いること ができる提材の種類が限定される。更にその方法 は膨大な量のエネルギを消費する。

からなる混合物よりなる生成物を乾燥し、不活性 雰囲気又は真空中で、一体的ガラス状セラミック が得られる迄熱分解することからなる、一体的ガ ラス状セラミックの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

無機酸化物は、今日用いられている最新工業製品の多くの比較的重要な成分である。それらは特にセラミツク及びガラス工業で重要であり、長い個多くの変つた用途のための研究が行われてきている。

典型的にはガラス又はセラミックを作るために 無機酸化物を混合するのに固体溶融法が用いられている。例えば多くの用途に対し、ほとんどの場合二酸化珪素を主成分とする酸化物を微粒子へ粉

温操作でゲルを得ることを可能にし、そのためのコストの節約とそれら材料の取扱いの節例さの軽減をもたらす。新しいゾル・ゲル法は、ホ、ゾルの製造へ送られる出発材料を蒸留することを可能にするため、一層純度の高いガラス状生成物を製造できるようになる。

ゾル・ゲル法で選成できることを定義する試みが、 1972年8月1日公告のプレント・ヨルダス(Bulent Yoldas)による米国特許

第3、681、113号に記載されている。ヨル ダスによる一方の米園特許が、

第3.816.163号として1974年6月 11日公告されている。ヨルダスは、彼が四官能性シランから調整した加水分解し、部分的に稲合したシリコン重合体のゲル無含有溶液を用いいる。そのような材料は炭素を含まないものであり、多孔性耐火性煉瓦を処理するのに用いられている。之等の材料はゾルでもなら、ゲルでもないが、ゾル及びゲルがヨルダス及び他の人々によつて最終的に作られる前駆物質である。

特開昭59-97550(4)

その記載で重要なことは、液体を通つて有用な金配酸化物へ行く経路があることが示されていることである。それら金属酸化物は、ソル段階では取扱いにくい協形物をもたらす。

この開示に続いて、1976年3月2日公告の米国特許第3.941.719号で、ヨルダスは加熱によつてαアルミナへ変換することができる安定なアルミナソル・ゲルの製造について述べ、米国特許第3.944.658号として1976年3月16日に公告されている。そのすぐ後で、三人の日本の研究者がソル及びゲルの製造中及びゲルで何が起きるかについて詳細な報告をしている:ヤマネ(Yamane)でよるJournal of Materials Science, 13,865-870(1978).

1980年及び1981年は、ゾル・ゲル法を

多くの研究者が研究した点で非常にみのりの多い 年であつた。ヨルダスの1980年9月30日公 告の米国特許第4,225,635号には、ガラ ス質シリカ基材を被覆するための硼素アルコキシ ド/シリコン アルコキシド ゾル・ゲルを製造 し使用することが記載されており、二人の日本の 研究者、カミヤ(Kamiya)及びサツカ(Sakka) Kt& Fournal of Materials Science 15, (1980), Letters 2937-2939 k は、金属酸化物から出発してTiO2/SiO2 ガラスを製造することが記載されている。ヨルダ スは Ceramic Bulletin , 59, No.4. 479-483 (1980) に、珪素テトラエト キシド及びアルミニウム s - ブトキシドを用い てゾル・ゲル法により一体的材料を形成すること を記載している。上記カミヤ、サツカその他によ る論文には、珪素アルコキシド及び他の金属アル コキシドのゾル・ゲルからガラスフィルムを製造 することが記載されている。

最後に組成物に関し、レベン(Levenc)は

1972年2月8日公告の米国特許

第3.640.093号で、部分的に加水分解さ れた珪素アルコキシドと、金属アルコキシド及び (又は) 金属塩とを組み合せて、透明なゲルに変 えることができる透明な有機溶剤溶液を形成する ことを述べ、米国特許第3,811,918号で、 レベルは部分に加水分解した珪素アルコキシド、 金属アルコキシド及び金属化合物を組み合せて透 明な有機溶剤溶液を形成し、それを次にガラス被 復に変えることを記述している。レベンの両方の 特許は、Si X_n Y_{4-n} (Xは水素、フェニル又 は1~6個の炭素原子をもつアルキルである)と して炭素含有珪素アルコキシドを開始しているが、 それら材料と他の金属酸化物の水性コロイド溶液 は記載しておらず、これら組成物を不活性雰囲気 中或いは真空中で最終的に焼成することも述べて いないことに注意すべきである。レベンは部分的 に加水分解された珪素アルコキシドを得、それを 更に金属アルコキシドと反応させて金属シロキサ ンを形成し、それを最後に空気中で焼成して粒状

酸化物生成物を与える注意深い段階的方法を示している。レベンの材料は本発明の組成物とは違つ て非水性溶媒を用いた溶液であることに特に注意 すべきである。

レベンの特許のどちらにも、炭素が直接珪素原子に結合した炭素含有珪素アルコキシドを取り扱った例は示されていない。この形で炭素を含ませることは分子をかなり変化させ、この変化は全く新しい生成物を与えることになる。ゲルの熱分解を空気中ではなく不活性雰囲気中で選行する事実も亦、異なつた性質を有する異つた生成物に導く。

発明者はここで自分選の発明として、ゲルを不活性雰囲気中熱分解することにより製造される炭素含有一体的ガラスを記述する。之等のゲルは、コロイド状金属酸化物又は金属アルコキシドと一緒にした炭素含有珪素アルコキシドを加水分解することによつて製造された溶液又はゾル組成物の或るものは、それ自体新規な組成物である。本発明で言う「炭素含有」ということの意味は、炭素

特開昭59-97550(6)

(A) 単位式 RiO3/2 [式中Rは(a) CH2=CH-; (b) CH2=CHCH2-; (c) C6H5-; (d) 1~4個の炭素原子を 有するアルキル扱; (e) この換一個有機基及び (「)上記(a)、(b)、(c)、(d)及び (c)の混合物から本質的になる群から選択され る〕を有するオルガノシルセスキオキサンのゾル から得られたゲル、

(B) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンのゾルと: (i) Si O2、(ii)
Al 2 O3、(iii) Zr O2、(iv) Ti O2、(v) Sn O2、(vi) Zr Si O4、(vii)
B2 O3、(viii) La 2 O3及び(ix)
Sb 2 O5から本質的になる群から選択されたコロイド状金属酸化物又はコロイド状金属酸化物の混合物から得られたゲル、

(C) 上記(A)のオルガノシルセスキオキサンのゾルと:一般式M(OR))x (式中、Mは水の存在下で加水分解及び重合する金属アルコキシドの金属、R)は1~4個の炭素原子を有するアルキル基、x は金属イオンの原子価にアルコサるアルキル基、x は金属イオンの原子価にアルコサンド;との混合物から得られたケル、から本質的になる群から選択された安定なゲルからなる生成物を、不活性雰囲気中又は真空中るに体的ガラスセラミックが得られる迄熱分解するこ

とからなる一体的ガラス状セラミツクの製造方法 にある。

この方法は一般的返様として、或る有機珪楽アルコキシドを単独で加水分解するか、又はコロイド状金属酸化物又は金属アルコキシドの存在下で一緒に加水分解し、その加水分解物からゾルを形成し、そのゾルからゲルを調節した条件で形成し、最後にゲルを高温で不活性雰囲気中又は真空中で熱分解し、ガラス又はセラミックを形成することから構成されている。

この方法で形成されたガラス又はセラミツクは、水質的に一体的である。一体的とはそれらが異なる部分のない一つの塊まりとしての全体を構成していることを意味する。一体的なものを構成している分子は、出発材料の種類は形態に依る。そのような種類の出発材料の一つは、一般式RSi(OCH3)3は、加水分解して

RSiO32を与え、副生成物としてメタノールを与える。加水分解物RSiO32を、次に熱を利用するか又は利用せずに、熟成(aging)にかけ、低分子量又は短額の重合体を与えそれは溶解したままの状態になる。それはゾルを形成してもよい。

斯様に、本発明の目的にとつて、RはCH2=CH-基;CH2=CHCH2-基;1~4個の 炭素原子をもつアルキル型、例えばメチル、エチ ル、プロビル及びブチル器:フェニル基;例えば CH2=CHC(CH3)COO(CH2)3-、

HS(CH2)3 - 、CI(CH2)3 - 、
NH2(CH2)2 NH(CH2)3 - 、等の如き置換 - 価有機基:から選択することができる。
之等のR基は混ざつていてもよい。即ちRは例えば CH3 Si O_{3/2} を与えるように選択することができる。このソルを作ることができる多くの方法が存在する。例えば各アルコキシシランを、別々に加水分解し、次いでそれ

持間昭59- 97550(6)

ら加水分解物を互に一緒にするか、又は複数のアルコキシシランを適当な割合で一緒にし、そして加水分解してもよい。加水分解が完了した時、次に一緒にした材料を熱を用いて或は用いずに、熟成し、それらを反応させて共通合物質を形成させ、溶液又はゾルを形成する。

 水分解したものをコロイド状金属酸化物と一緒にし、次いでそれら材料を熟成してソルを形成する。 本発明内に入るやり方として、コロイド状金属酸 化物の混合物を用いることができる。

出発材料の第三の種類のものは、金属アルコキ シドと、上記組成物(A)に記載した出発材料か らのオルガノシルセスキオキサンとの組み合せか ら得られたゾルである。この組み合せは上記組成 物(C)である。この相み合せを得るための多く の方法が存在する。オルガノシルセスキォキサン のための前駆物質であるアルコキシシランを、金 成 アルコキシドと一緒にし、一緒に加水分解して もよい。一緒に加水分解したものを、熱を用い、 又は用いずに熟成し、ゾルを形成する。しかし第 このもつと精密な方法は、金属アルコキシドをそ れ自体で加水分解し、次にそれらをアルコキシシ ラン前駆物質に添加する方法である。その時、金 属アルコキシド加水分解物からの水がアルコキシ シランを加水分解し、シルセスキオキサンを生じ、 それら二つの材料が熟成中に反応して共盛合体と

ソルを形成する。この和成物のための第三の方法としては、各成分を別個に加水分解し、それら加水分解物を適当な別合で一緒にし、次にその租み合せ物を、熟成してソルを形成する。本発明内に入るものとして、複数の金属アルコキシドの混合物を用いることができる。

 結果が期待できる。アルコキシ基1個当り1当量より少ない水ではアルコキシ基の加水分解が不充分になり、ゾル従つて結局ゲルが残留アルコキシ 基を含むようになり、或る用途のための配合物でしては有害であることが判明している。金属原子上のアルコキシ1当量当り、水が200当量とりまくなつても、ガラスセラミックに重要な改善が得られるようには見えない。

加水分解を行うために、溶媒が役に立つことが判明している。本発明では最もよい溶媒は水混和性溶媒であることが見出されている。ここでは水混和性アルコール又は水混和性アルコールの混合物を用いるのが好ましい。特に、メタノール、エタノール、インプロパノール、インプロパノール、ローフタノール、インプタノール、しーフタノール、カロガーが多いである。時々、トルエンの如き少断の非水混和性溶媒を用いることは必要である。

これらの反応は塩基性 pHで行うことができる

特開昭59-97550(プ)

が、加水分解反応は一般にゾルの安定性を維持す るために、酸性 DHを用いることが必要である。 従つて本発明の目的にとつて、有機又は無機の酸 を加水分解媒体に添加することが好ましい。本発 明にとつて酢酸又は塩酸を添加するのが好ましい。 加水分解される特定の組成物に依り、 pH は 1. 5以下の低さであるのがよいが、6に近い pHで或る加水分解反応を行わせることも適して いる。例えば、組成物(A)の加水分解は、7よ り小さい pHで行わせることができる。もし ph が6以下であると、加水分解は一層安定になり 従つてこの加水分解は6より小さい pHで行うの が好ましい。一方組成物(C)では、要求される 加水分解 DHは3、好ましくは DHは3より低く あるべきである。加水分解混合物の pHを上げて いくとゲル化をもたらす。例えばもし加水分解を pH3で行うと、そのゾルは pH5で放躍してお 8.5 くと約30日間でケルになる。もし pH 8 ≥ 5で 放置しておくと約1時間でゲルになる。明らかに DHを10へ上昇させると、ほとんど確ちにゲル

化を惹き起す。ここでの加水分解に関する詳細な 手順は、実施例中に見出すことができる。

本発明で有用なアルコキシシランは、シランのメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアロポキシシラン、メチルトリプトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン及びフェニルトリプトキシシランである。

本発明で有用なコロイド状金属酸化物は、オルガノシルセスキオキサンと一緒にすることができる充分な扱い間安定であるコロイド状金属酸化物である。本発明に含まれるそのような金属酸化物は、Sio2、AI2O3、TiO2、SnO2、ZrSiO4、B2O3、La2O3及びSb2O5である。本発明にとつて好ましいのはSiO2、AI2O3、ZrO2、TiO2、SnO2、ZrSiO4及びB2O3である。最も好ましいのはSiO2、AI2O3、

Zr Si O4及びZr O2である。後者の三つの

材料は、米国マリチューセツツ州アシュランドのナイアコル社(Nyacol Inc.)からゾル状で購入することができ、シリカは米国イリノイ州オークブルツクのナルコ・ケミカル社(Nalco Chemical Co.)から購入することができる。之等コロイド状ゾルのいくらかは、ゾル状で酸性であり、従つて加水分解中本発明に関連して用いられた時、加水分解に酸を更に添加する必要ははいられた時、加水分解に酸を更に添加する必要とすることができる。例えば、5~150ミリミクロンの範囲の粒径をもつチタニアゾルは、四塩によりの酸性加水分解、水和Ti02の酒石酸によめの酸性加水分解、水和Ti(SO4)2の塩酸による解膠によって製造することができる。ワイザ

- (Weiser)による「無機コロイド化学

ることが好ましい。この場合コロイドは O . 1~ 10 重合%の値で分散物中に存在する。

本発明で有用な金属アルコキシドは、 極々の用途に用いられるよく知られた化合物である。 それらは一般式M(OR')、(式中、Mは水の存在下で加水分解し、重合する金属アルコキシドの金属である)で装わされる。 R'は1~4個の炭素原子を有するアルキル基で× は金属イオンの原子価に等しい価である。従つて本発明の範囲内に入るものとして、Ti(OR')4、

A I (O R ′) 3 、 Y (O R ′) 3 及び S n (O R ′) 4 の 別 き 金 属 ア ル コ キ シ ド が 用 い られる。 特 に R ′ は メ チ ル 、 エ チ ル 、 プ ロ ビ ル 或 は ブ チ ル 挺 で よ い 。 本 発 明 に と つ て 好 ま し い の は 、 プ ロ ポ キ シ 又 は ブ ト キ シ 材 料 で あ る 。 殷 も 好 ま し い の ば T i (イ ソ プ ロ ポ キ シ) 4 、

Al (イソプロポキシ) 3、

A I (s - ブトキシ) 3、

Zr (n - ナトキシ) 4 及び

Zr (n - プロポキシ) 4 である。

特開昭59~ 97550(8)

水発明のゾルは先ず上記出発材料から製造され る。ゾルはそれらの特定の租成に依り、一般に透 明又は半透明である。木発明で用いるために、ゾ ルは或る条件下で強制的にゲルにする。それらゲ ルは、ゲル化された時均質である。「ゾルを或る 条件下で強制的にゲルにする」とはゾルを DHを 増大することによつてゲルに進行させることを急 味するゲルかを押し進めるのに必要な DH増大は グル化される組成に依る。例えば上で示したよう に、組成物(C)型の材料は3より小さい pHで 加水分解されゾルを形成する。一般に3又はそれ よりわずかに高い pHでは数時間でそのゾルはゲ ルになる。時には組成物(C)型のゾルのゲル化 は、希詢NaOH又は水酸化アンモニウムの溶液 を用いて DHをわずかに上昇させることにより促 進することができる。之に対して組成物(A)型 のソルをグル化するためには、それらを、 DHを 7~7.5へ上昇させるのに充分な塩基を用いて 処理しなければならない。

ゾルはゲルになるのに、どこでも数時間~数日

を必要とする。一度びゲル化すると、それらゲルは然分解する前に乾燥させなければならない。 ゾルは銀やかな熱を加えて乾燥するように、 室温で乾燥させる。ゲルは余り早く乾燥しないように 注意しなければならない。 なぜなら急速に乾燥すると絶裂や破損を生するからである。

ゲル化後少しして、ゲルは溶媒及び水を失なつて収縮し始める。 乾燥中揮発分の損役失の 調節は早く 乾燥状態に選するように調節すべきである たけ早く 乾燥状態に選する したりする程早く てはなららないが ないの 能な ないの といいが 取扱い 可能な ない といいが 取扱い できる。 この 点でのゲルはわずかに半透明で、 取扱い易い。

次にゲルを熱分解することができる。「熱分解される」とは、ゲルが不活性雰囲気中又は真空中で、それらをガラス又はセラミツクスへ変換する上昇した温度へ加熱されることを意味する。「不活性雰囲気」とは、例えばアルゴン或はヘリウム

の如き貫に不活性のガスが用いられることを意味 する。「上昇した温度」とは、500℃~ 1500℃を意味する。好ましいのは700℃~ 1200℃の温度である。ゲルの裂け及び破損を 防ぐため、上昇した温度ヘゲルをゆつくり加熱す るのが最もよい。典型的には通常半透明のゲルは 温度が上昇するにつれて色が複色に変り始める。 上昇した温度では、短時間後ゲルは通常黒色に変 る。熱分解工程の最も良いやり方は、一層高沸点 の揮発物の大部分がなくなる迄、ゆつくりした段 階状にゲルを加熱することである。例えばほとん どの物品に対する温度は約300℃に上昇させ、 その加熱を約600℃の温度に到遅する迄続ける のがよく、次にその温度をむしろ早く最終焼成温 度へ上昇させることができる。達成する必要があ る効果は、物品中の揮発分の大部分を除去するこ とである。ほとんどの物品に対しては、之は 約300℃の加熱範囲を超えると起き、この方法 のゾル・ゲルから製造された大部分の物品につい てはこの範囲は300℃~600℃である。与え

この方法は次のような利点を有する。 粉末ではなく分子が、ゲル形成及び熱分解前に混合されているので、分子的均一性を得ることができる。 出発材料を純粋にすることができるので、 ガラスとせっミックの純度を高くすることができる。 繊維等を含め、目的物及び窒温で形成することができ

めて良好である。

特開昭59-97550(9)

る。一般にセラミツク及びガラスを得るために一 超低い然分解温度を用いることができる。

之等の材料及びこの方法は、高温絶縁体、高強 度ガラス、複合体、強誘電体材料及び該廃棄物包 装等の用途を見出すことができる。

次の実施例は本発明を例示するのに役立つが、 特許請求の範囲に記載したこと以外に本発明を限 定するものと見做さるべきものではない。

ゲルの焼成は、リンドバーグ(Lindeherg)三 域管状炉或はアストロ(Astro)黒鉛抵抗炉中で、 アルゴン或はヘリウムを用いて行われた。全ての %は特に別に記載しない限り退量に垫く。 実施例 1

C H 3 S i (O C H 3) 3 1 モル (1 3 6 g) を水 6 モル (1 0 8 g) とメタノール 9 5 g を搜 拝しながら丸底ガラスフラスコ中で混合した。溶液の p H は飽和水 酸化アンモニウム水溶液を希釈したもの (1 銀 虽 %) を用いて 3 . 2 4 ~ 7 . 4 9 に調節した。溶液を次にいくつかの 1 オンスガラスびんに注入した。透明な白色のゲルが

実施例2

コロイド分散物を、136g のメチルトリメトキシシランを164g のコロイドシリカ分散物を添加することにより調製した。このコロイドシリ

カは米国ナルコ・ケミカル社によって製造されたナルコアグ(NaIcoag) 1034Aで、約20元 リミクロンの粉径のSiО2を34塩風%含み、約3.2のpHをもつていた。迅速に慢伴しいりにないないでは、発熱が観察された。空温に冷かいしたのpHを、1.0項量%を可の部分に分けた。各でののpHを、1.0項量%を1.5に夫々調節したの即H=6.0、7.0及び7.5に失々調節したの、pH=6.0、7.0及び7.5のコロイド分散物は、夫々40時間、16時間及び10時間とりにいい時間でゲル収縮が観察された。

 DH = 7.0、試料A、及び DH = 7.5、試料Bのゲル試料は、実施例 1 に記載の方法に従い空温で乾燥するか又は空気乾燥した。空気で約2

 型間乾燥した後、ゲル試料は600℃で少なくとも24時間熱処理し、次いで1500℃で更に24時間熱処理した。pH = 7.5のコロイド分散物から作つたゲルは、pH = 7.0のものよりもはるかに早く熱応力のため破損した。加熱したゲルは

白色半透明で、脆く、堅いものであつた。最後に、加烈されたゲルをヘリウムの存在下で1200℃に焼成した。焼成したゲルは黒色で、溶融石英より硬かつた。それらはガラスに容易にひつかき傷をつけることができた。それらの結果は表Ⅰに見ることができる。

試料Bと同様な組成をもつ焼成ゲルについて比較試験(ASTM-D-695)を行なつた。焼成ゲルのその片(高さ×直径=1.0×1.5cm)の圧縮強度は26.0001b/in2であつた。実施例3

実施例2に記載の方法に従い7.5ののPHを表表もつコロイド分散物(実施例2の試料A)から1200℃へ焼成したゲルを調製した。之等のゲルは高さ約5cm、径0.7cmの大きさをもつついた。之等の試料の焼成による重要損失は約20%であつた。ASTM-D-790を用いた三点曲け強度試験を、之等試料の二つについて行なった。 結果は両方の試料について約18.0001b / 係 数 は 、 夫 々 6 × 1 0 l º Ω ・ c m 及 ぴ 1. 0 × 1 0 -6 / ℃ で あ る こ と が 見 出 さ れ た 。

実施例 4

焼成ゲル生成物の炭素含有組を増大する試みとして、CH3Si(OCH3)3/コロイド
 SiO2 ソルにC6 H5 Si(OCH3)3を配合した。用いたC6 H5 Si(OCH3)3の量を表 I に示す。

焼成前の乾燥ゲルの組成(重量%)及びアルゴン中で1200℃へ焼成した後の重量損失を表Ⅱに列挙する。

を保ゲル及び最終セラミック材料を製造する方法は、実施例1及び2に記載のものと同じである。 試料D及びFで作られたセラミック材料は大きなー体的ガラスであり、試料Hは弱く、粉にを繰りかいである。 がつた。試料C、E及びGによる未焼成を燥ゲルは熱のカによって壊れた。試料D、F及びHには、 は料C、E及びGよりも多くのSiO2が存在していた。最終的に形成されたセラミック材料は使く、無定形で無色であった。

る。迅速に攪拌すると、均質な相が得られ、発熱 が観察された。室温に冷却後、コロイド分散物の pHは1. O重量%飽和NH3溶液を用いて 3.2~4.2に調節した。コロイド分散物少量 を小さなガラスびんに注入した。分散物は15時 間より短い時間内でゲル化し、そのゲルを約3週 間で乾燥した。68%Al203と32%の CHaSiO%を含む乾燥ゲルを、アルゴン雰囲 気中で1200℃に焼成した。焼成による進量損 失は約15%であつた。焼成ゲル(径2.5cm、 厚さ1cm)は半透明(灰白色)で、非常に硬く、 ガラスを容易に傷つけることができた。X線回折 は、焼成ゲル中にAl203の小さな粒径の結晶 子(100Aより小さい)が存在することを示し ていた。1200~1450℃で更に4時間焼成 すると、2%の重量損失を与え、形に見掛け上の 変化を起さなかつた。試料中にムライトが存在す ることが、X線回折像を調べることにより示され ic .

实施例7

特開昭59~ 97550 (10)

実施例5

実施例2と同様なやり方で、

C H 3 S i (O C H 3) 3 とナルコアグ 1 O 3 4 A から、S i O 2 / C H 3 S i O 3 2 の次の試料を、 重量比を変えてつくつた。 乾燥ゲルの組成と 1 2 O O ℃ に 焼成した 後の 重量 損失 (%) を表 IV に 列挙してある。

全体的に、SiO2 激度が高くなる程、ゲルの収縮及び破損は低下することが見出された。しかしゲルのSiO2 含有量が高くなるほど、乾燥にほい時間がかかる。SiO2 激度が低くなると、ゲルの収縮及び破損が一陷大きくなる。

実施例 6

この実施例では、 A I 2 O 3 - C H 3 S i O3%の乾燥ゲルを調製した。 2 O g のメチルトリメトキシシランと、 1 O 5 g の酸性コロイドアルミナー水和物を混合することによつてコロイドアルミナー水和物は米国マサチューセツツ州アシュランドのナイアコル社から売り出されてい

实施例8

3.3gのAI(イソプトキシ)3を5.1 OgのCH3Si(OCH3)3と混合し、混合物を15分間振つた。10.0gの蒸留水を、酢酸を用いてpH3.0に調節して添加し、符られた

特開昭59~ 97550(11)

密波を60分間振つた。溶液はミルク状の白色ゲルを形成し、それを空気乾燥し、次いで焼成する前に200℃に乾燥した。乾燥ゲルは65%のCH3SiO3½と35%のAI203を含んでいた。乾燥ゲルをアルゴン中で1200℃に焼成したが、鳴灰色の破片であつた。焼成後の重量損失は約20%であつた。焼成材料のX線回折分析によると、それは無定形であることが分つた。

この実施例では C H 3 S i (O C H 3) 3 を n ー プチル ジルコネート と 共に 用 い た 。 こ の 試 料 は s 5 · 5 · 5 。 9 の C H 3 S i (O C H 3) 3 と 2 . 5 9 の 酢酸とを 混合し、 次 い で 3 . 9 9 の n ー ブ チ ル ジルコネート を 添加し、 最 後 に 5 . 8 9 の 流 留 水 を 添加 す る ことに よつ て つ くつ た 。 透明で 黄色の 液体は 8 日間内で ゲル 化し た 。 ゲルを 空気 乾燥し、 次 い で 焼成する 前に 炉で 1 0 0 ℃ へ 乾燥した。 約6 8 重頻 % の C H 3 S i O 3/2 と 3 2 重 5 % の と 7 に 0 2 を 含 む 乳 白 色 間 体 乾燥 ゲルを ヘ リ ウ ム 中で 1 2 0 0 ℃ に 焼成し、 チャコールブラック 色の

相い固体を得、それは焼成中その形態を維持した。 焼成による重整損失は27%であつた。 実施例10

3 O g の T i (イソプロポキシ) 4 、 2 5 g の 酢酸及び25gのCH3Si(OCH3)3を混 合し、次いで 4 5 . 5 g の酸性コロイド S i O 2 (ナルコアグ1034A)を添加することにより ゲルをつくつた。一緒に加水分解したものは1日 で乳白色ゲルを形成し、それを空気乾燥し、次い で炉で100℃へ乾燥した。乾燥ゲルは34.5 mm×32.5 mm×32.0 mmの大きさをもち、大 略 4 3 % の S i O 2 、 2 3 % の T i O 2 及 び 3 4 %のCH3SiO3%を含んでいた。ヘリウム中で 1200℃に焼成すると、乾燥したゲルはチャコ - ルブラツク色で非常に緻密になつた。焼成した 乾燥ゲルは、その最初の重量の13重量%を失い、 26.3 mm×24.9 mm×25.0 mmの大きさを もつていた。焼成材料の密度は2.0g/ccであ つた。

実施例11

3 0 . 4 g の C H 3 S i (O C H 3) 3 、 2 3 g の C 6 H 5 S i (O C H 3) 3 及び、 2 0 重節% の 固形物 水性コロイドジルコニア 1 0 0 g を用いてジルコニア 2 0 で 機性し、 1 0 ccの 酢酸を添加した。短時間後、 その混合物は相容性があり、透明であつた。ゾルは容易にケルになつた。

実施例12

次の成分を一緒にすることによりゾルを調製した: C H 3 S i (O C H 3) 3 (2 5 g) :
C 6 H 5 S i (O C H 3) 3 (2 0 0) ; 及び水3 O g 。 混合物は 1/2 時間 最るとわずかに暖まり、 最初いくらかの沈毅が 観察されたが、 攪拌で透明になった。 この混合物に 5 液の酢 酸を 添加した。 ソルは透明であり、 相容性があり、 水ーアルコール系ソル中 50/50重量比の C 6 H 5 S i O 3/2 と C H 3 S i O 3/2 を 表わしていた。 このソルは、そのソルの pHを上昇させることにより容易にゲル化することができた。

実際式	Si 0 _{2.0} C.	S. O. S.
窓度 (9/60) 韓収縮 体拾収縮 高さ×直径 (00)	22% 51% 3.6×1.5 SiO ₂₀ C.	20% 50% 3.9×1.5 Si O.,C
体積収縮	51%	50%
線収縮	22%	20%
密度 (9/00)	8	6
重且损失	15%	ر %
된	7.5 15%	B 7.0 13%
E S	∢	മ

														特問昭	59- 9755	0 (12)
	<u> 小文化</u> がりか <u>がル</u>	589	1169	5 69	1129	5.59	1099					重量损失	(%)	12 10 10	10	
		u,	-	α,	<u>`</u>		1					Si 02	(%)	28 44 27 42	25	
日	СН3 Si (ОСН3) 3	006	606	8 0 9	8 09	7 09	7 0 9				表	CH3Si 03	(%)	6 4 4 6 6 3 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	48 38	
1979)	Ce H5Si (OCH3)3	109	109	209	209	309	3.09					Ca H5 Si 03,	(%)	9 7 7 8 1 8 4 1 4 1 4 1 4 1 4 1 4 1 4 1 4 1 4	27 21	
	試料番号 〇6日	O	0	ш	Œ	g	I					다 왕	CHEVIO	OOW	. O I	
	並 ¹		: 1	1 1	i i	26	11	10	I I	က						

CH3 Si 0 3/2